

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-180040

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl.

B01D 53/70

B01J 19/12

(21)Application number : 08-356255 (71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 25.12.1996 (72)Inventor : MATSUTANI HIROSHI

**(54) PHOTODECOMPOSITION DEVICE OF ORGANIC CHLORINE COMPOUND****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To decompose an org. chlorine compd. into low concn. with a small consumption of electric power by using a complete mixing-type chamber as a first reaction chamber where the org. chlorine compd. in a gas is decomposed and removed, and using incomplete-type chambers for a second and succeeding reaction chambers.

**SOLUTION:** For example, a complete mixing-type chamber in which a shielding plate 7 is disposed near the gas inlet 5 to change the introduced gas flow into a turbulence is used as a first reaction chamber so that produced chlorine molecules are uniformly distributed in the reaction chamber to increase the reaction efficiency. As for the second and succeeding reaction chambers, for example, multistage divided-type chambers are used. The multistage-type chamber has partitioning walls 9 formed to divide the inside of the chamber into plural spaces. This structure substantially prevents the gas from flowing in the opposite direction to the upstream space, reduces the distribution width of the residence time of gas elements and prevents such a phenomenon that a part of the gas flowing from the first reaction chamber passes through the second chamber in a short time. As a result, the org. chlorine compd. can be decomposed into low concn. with small consumption of electric power.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 26.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-180040

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月 7日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

B01D 53/70

B01D 53/34

134

E

B01J 19/12

B01J 19/12

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-356255

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12月 25日

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号

(72) 発明者 松谷 浩

東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号 栗田

工業株式会社内

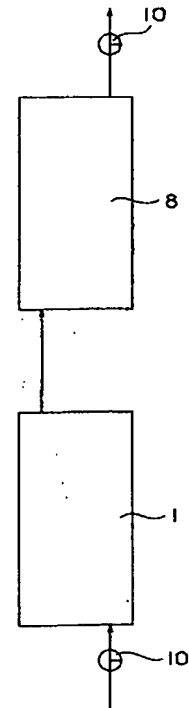
(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 有機塩素化合物の光分解装置

(57) 【要約】

【課題】 有機塩素化合物を含有するガスを紫外線反応容器において効率的に分解し、コンパクトな反応容器を用い、少ない電力消費量で低濃度までの分解処理を可能とする有機塩素化合物の光分解装置を提供する。

【解決手段】 紫外線ランプを備えた複数個の反応容器を配管で直列に連結し、有機塩素化合物を含有するガスを第一の反応容器に導入して紫外線を照射し、反応ガスを順次後続の反応容器に供給して紫外線を照射する有機塩素化合物の光分解装置において、第一の反応容器が完全混合型であり、第二の反応容器以降の反応容器が不完全混合型であることを特徴とする有機塩素化合物の光分解装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】紫外線ランプを備えた複数の反応容器を配管で直列に連結し、有機塩素化合物を含有するガスを第一の反応容器に導入して紫外線を照射し、反応ガスを順次後続の反応容器に供給して紫外線を照射する有機塩素化合物の光分解装置において、第一の反応容器が完全混合型であり、第二の反応容器以降の反応容器が不完全混合型であることを特徴とする有機塩素化合物の光分解装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機塩素化合物の光分解装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、有機塩素化合物で汚染された土壌を真空抽出して得られるガス、地下水を曝気して得られるガス、工場の排ガス等に含まれる有機塩素化合物を、紫外線照射により分解して除去するに際して、分解効率が高く、少ない電力消費量で効率的に除去することができる有機塩素化合物の光分解装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機塩素化合物は、優れた溶解力を有する溶剤として長年にわたり使用されてきたが、近年その発ガン性が指摘され、環境への放出が制限されている。しかし、環境の有機塩素化合物による汚染は依然解決されていない。溶剤として使用される有機塩素化合物は、油脂類に対する溶解力や難燃性等に優れるテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンである場合が多く、全国の井戸からこれらの物質が検出され、地下水や土壌の有機塩素化合物による汚染が大きな問題となっている。有機塩素化合物は比較的揮発しやすいために、ガスとして大気中に容易に拡散する。土壌の汚染の場合は主として真空抽出法によって、地下水の汚染の場合はいったん揚水し、曝気法によって空気と混合した状態で有機塩素化合物が取り出される。この空気中の有機塩素化合物の濃度は、真空抽出法の場合、数千ないし数万ppmに達する場合もある。汚染された土壌や地下水を浄化する方法として、土壌から真空抽出し、あるいは地下水を揚水して曝気したのち、活性炭等の吸着剤で回収し廃棄物として処理することが一般的には行われている。しかし、廃棄物として処理することは、単に汚染の場所を移動させるだけで根本的な解決にはならないので、現場において有機塩素化合物を分解することにより無害化する試みが行われ、種々の技術が提案されている。例えば、特開昭 6 2 - 1 9 1 0 2 5 号公報には、第 1 工程において有機ハロゲン化合物を含む排ガスを攪拌しながら紫外線照射処理して酸性の分解ガスとしたのち、第 2 工程においてアルカリで洗浄して無害化処理する排ガスの処理方法が提案されている。特開昭 6 2 - 1 9 1 0 9 5 号公報には、排水を曝気処理する曝気処理装置と、曝気処理装置から排出されるガスを紫外線処理する紫外線処理装置と、紫

外線処理装置から排出されるガスをアルカリで処理するアルカリ洗浄装置とを具備する排水処理装置が提案されている。また、特開平 1 - 2 3 6 9 2 5 号公報には、ハロゲン化非環式炭化水素化合物とオゾンを分解空間に導入し、紫外線を照射し、ハロゲン化非環式炭化水素化合物を分解して、分解生成ガス中に含まれる有害物質を除去するハロゲン化非環式炭化水素化合物の分解装置が提案されている。さらに、特開平 2 - 7 5 3 9 1 号公報には、有機ハロゲン化合物を含有する排水を曝気処理しかつ紫外線照射する反応装置と、この反応装置から排出される第 1 の排ガスに紫外線を照射する紫外線照射処理装置と、この紫外線照射処理装置から排出される第 2 の排ガスをアルカリで処理するアルカリ洗浄装置とを具備する排水処理装置が提案されている。有機塩素化合物は光化学的には比較的分解されやすいために、このように紫外線を利用した分解方法及び装置が数多く提案されている。しかし、紫外線照射による光反応だけでは有機塩素化合物を完全に分解することは容易でなく、分子内に塩素原子を有する反応中間体が残存しやすい。このため、特開平 7 - 1 1 6 4 6 7 号公報には、土中又は水中に含有される揮発性有機化合物を真空又は曝気により抽出し、酸素存在下に紫外線を照射して酸化し、酸化生成物を含有する気体を水と接触させて易分解性生成物としたのち、好気性生物により分解する揮発性有機化合物の処理方法が提案されている。しかし、紫外線照射による光反応と微生物による分解を組み合わせた処理方法は、有機塩素化合物に紫外線照射を行うと、有機塩素化合物が微生物により分解しやすい反応中間体に変換されると同時に、微生物に有害な影響を与える反応中間体も生成するので、微生物処理を長期間安定して行うことは容易ではない。一方、日本国内においては、有機塩素化合物で汚染されて浄化が必要なサイトは敷地面積が小さい場合が多く、大型の浄化装置を持ち込むことは困難である。そこで、よりコンパクトで高性能の浄化装置が求められている。また、土壌から真空抽出したガスを対象とする場合、ガス中に存在する有機塩素化合物の濃度は長期的には浄化開始直後から徐々に低下するが、その濃度は日々変動するので、負荷の変動に対して安定した処理が可能な浄化装置が求められている。しかし、有機塩素化合物の光分解反応は必ずしも十分に解析されてはならず、光分解反応を効率よく進めることが課題として残されたままである。また、紫外線照射を行う光反応容器を最適化する一般的な方法も見いだされていない。したがって、有機塩素化合物の濃度変動に対応できるように不用意に大きな反応容器を設計し、多量の電力を消費することもあり、そのため本来は効率が高いはずの紫外線分解法は、経済的な理由により実用化されていなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機塩素化合物を含有するガスを紫外線反応容器において効率的に

分解し、コンパクトな反応容器を用い、少ない電力消費量で低濃度までの分解処理を可能とする有機塩素化合物の光分解装置を提供することを目的としてなされたものである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、紫外線を照射する第一の反応容器を完全混合型とし、第二以降の反応容器を不完全混合型とすることにより、ガス中の有機塩素化合物を効率よく分解除去することが可能となることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1) 紫外線ランプを備えた複数個の反応容器を配管で直列に連結し、有機塩素化合物を含有するガスを第一の反応容器に導入して紫外線を照射し、反応ガスを順次後続の反応容器に供給して紫外線を照射する有機塩素化合物の光分解装置において、第一の反応容器が完全混合型であり、第二の反応容器以降の反応容器が不完全混合型であることを特徴とする有機塩素化合物の光分解装置、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、(2) 不完全混合型の反応容器が、多段分割型の反応容器である第(1)項記載の有機塩素化合物の光分解装置、(3) 不完全混合型の反応容器が、押し出し流れ型の反応容器である第(1)項記載の有機塩素化合物の光分解装置、(4) 有機塩素化合物が、汚染された土壌又は地下水からガス状態で抽出されたものである第(1)項、第(2)項又は第(3)項記載の有機塩素化合物の光分解装置、を挙げることができる。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明装置は、有機塩素化合物を含有するガスに適用することができる。対象とする有機塩素化合物には特に制限はないが、本発明装置は脂肪族塩素化合物の分解に適しており、特にトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンを効率よく分解することができる。対象とする有機塩素化合物を含有するガスには特に制限はなく、塗装工場の排ガス、ドライクリーニング工場の排ガス、汚染された土壌からの真空抽出ガス、地下水の曝気の際に発生するガス等に適用することができる。本発明装置は、これらの中で、特に土壌又は地下水から有機塩素化合物を抽出したガスの処理に適している。土壌や地下水の有機塩素化合物汚染は、主としてトリクロロエチレン又はテトラクロロエチレンによる場合が多い。汚染が土壌の場合は、主に真空抽出法によって、また、地下水の場合はいったん揚水し曝気法によって空気と混合した状態で有機塩素化合物が取り出される。本発明装置においては、紫外線反応容器において、有機塩素化合物を含むガスに紫外線を照射する。紫外線の有するエネルギーは波長に反比例するので、紫外線が300nm以下の波長のものを含むと、有機塩素化合物の炭素-塩素結合を切断するために十分なエネルギーが

供給されるので好ましい。有機塩素化合物に紫外線が照射されると、塩素原子の非結合性のn電子が励起され、炭素-塩素結合がラジカル的に切断される。有機塩素化合物が、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のように、炭素-炭素二重結合を有し、かつ、炭素原子に塩素原子が結合していると、波長約200nm付近に最大吸収ピークを有するので、300nm以下の波長を有する紫外線を特に効率よく吸収し、炭素-炭素二重結合のπ電子が励起され、炭素-塩素結合のラジカル的切断が起こる。

【0006】上述のごとく、紫外線は波長300nm以下のものを含むことが好ましいが、同時に300nmを超える波長の光は、有機塩素化合物の分解により生成する塩素分子により吸収され有効に利用される。紫外線の照射に用いることができる光源としては、例えば、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ等を挙げることができる。これらの中で、紫外線照射効率の高い低圧水銀ランプを、特に好適に使用することができる。光源を保護するためにランプの保護筒を設ける場合は、石英ガラス、透明テフロン(デュボン社商標)製がよく、バイレックス(アメリカ、コーニング社商標)ガラスは300nm以下の波長をカットするので適当ではない。本発明装置においては、有機塩素化合物は紫外線を吸収して励起され不安定になると脱塩素反応を起こし、系内に酸素分子が存在するときは自らは酸素分子と反応して、酸素原子とも結合した塩素原子を有する反応中間体となる。放出された塩素ラジカルは、一部は2個が反応して塩素分子となり、残部はさらに他の有機塩素化合物の分子をラジカル的に攻撃し、炭素中心ラジカルを生成する。炭素中心ラジカルは系内に酸素分子が存在するときは酸素分子と反応して、同様に酸素原子とも結合した塩素原子を有する反応中間体となる。このようなラジカル反応の結果、光分解生成物として最終的に二酸化炭素、塩化水素、酸クロライド、ホスゲン、塩素分子等を生成する。反応は連鎖的に進行するので、この反応の量子収率は一般的に高く、効率よく有機塩素化合物の濃度を低下させることができる。

【0007】本発明装置においては、第一の反応容器を完全混合型とする。理想的な完全混合型反応容器においては、容器にガスが流入した直後に瞬時にして一様に容器内に分散される。しかし、本発明装置において使用する完全混合型の反応容器は、理想的な完全混合型である必要はなく、例えば、反応容器の入口にじゃま板を設けて流入するガス流を乱流とすることにより、反応容器内に攪拌羽根を取り付けて容器内のガスを混合することにより、あるいは、反応容器にバイパスを設けてブローによりガスを循環することなどにより、完全混合型の反応容器とすることができる。有機塩素化合物の紫外線照射により生成する塩素分子は、波長約330nmに最大

吸収ピークを有し、それより短波長側では急激に吸光度が減少するが、長波長側では可視部まで吸光度の減少は比較的小さい。そのため、塩素分子は、特に低圧水銀ランプから照射される波長のうち、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンが吸収する波長254nmの光はほとんど吸収しないが、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンに吸収されない比較的長波長の紫外線及び可視光線の一部を吸収し、ふたたび塩素原子に解裂する。すなわち、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの光分解反応は自己触媒反応的であり、分解速度は反応系内に生成した塩素分子の濃度に依存し、分解率が数十%となつてはじめて最大分解速度に達する。本発明装置においては、第一の反応容器を完全混合型とすることにより、生成した塩素分子を反応容器内に一様に存在させることが可能となり、反応効率を高めることができる。通常、第一の反応容器において、ガス中の有機塩素化合物の70~90%が分解される。

【0008】本発明装置においては、第二の反応容器以降の反応容器を不完全混合型とする。不完全混合型の反応容器の型式には特に制限はなく、例えば、多段分割型の反応容器とすることができ、あるいは、押し出し流れ型の反応容器とすることができる。多段分割型の反応容器は、反応容器内に隔壁が設けられ、反応容器内の空間が複数の空間に分割されて、ガスが上流の空間へ逆流することを実質的に防止する。押し出し流れ型の反応容器は、通常反応容器の直径に対して長さが10倍程度以上の構造とし、ガスが上流へ拡散することを実質的に防止する。第二の反応容器を不完全混合型の反応容器とすることにより、ガス要素の滞留時間の分布の幅が狭くなり、第一の反応容器から流入してきたガスの一部が短時間で第二の反応容器から流出することがない。第二の反応容器では、第一の反応容器ですでに生成した塩素分子と未分解の有機塩素化合物を反応させるだけでよいので、多段分割型又は押し出し流れ型の反応容器とすることにより、有機塩素化合物を低濃度まで効率よく分解することができる。通常、第二の反応容器において、有機塩素化合物の分解率は99%以上に達する。本発明装置においては、必要に応じて、第二の反応容器の後に、さらに1個又は複数個の不完全混合型の反応容器を配管で直列に連結し、有機塩素化合物の分解率を一層高めることができる。

【0009】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。図1は、実施例及び比較例に用いた完全混合型の紫外線反応容器の断面図である。完全混合型の紫外線反応容器1は、内部に直径2cmの石英管2を備えた直径10cm、高さ20cmのパイレックスガラス製内部照射型円筒状反応容器3であり、石英管には殺菌ランプ4〔東芝(株)製、GL6(6W)〕が挿入され

ている。反応容器には、下部にはガス入口5が、上部には紫外線照射後のガス出口6が設けられ、ガス入口にはガラス製のじゃま板7が取り付けられている。この完全混合型の反応容器を、2台作製した。この反応容器に毎分5リットルの流量で空気を供給しつつ、空気を同流量の着色ガスに切り替えたところ、直ちに反応容器内全体が均一に着色した状態となり、じゃま板により送入されるガスの流れが乱流となり、この反応容器が完全混合型として機能することが確かめられた。図2は、実施例及び比較例に用いた多段分割型の紫外線反応容器の断面図である。本図の反応容器は3段分割型の紫外線反応容器8であり、図1の反応容器のじゃま板の代わりに、等間隔に2枚の隔壁9を取り付けたものである。隔壁におけるガス通路は、容器の外壁側と中央の石英管側に交互に設けられている。本図に示す3段分割型の反応容器を1台と、5枚の隔壁を有する6段分割型の反応容器を2台作製した。図3は、実施例1に用いた光分解装置の工程系統図である。本図の装置は、図1に示す完全混合型の反応容器1を第一反応容器、図2に示す3段分割型の反応容器8を第二反応容器として、内径4mmのテフロンチューブを用いて直列に接続し、第一反応容器の入口と第二反応容器の出口にサンプリングポート10を設けたものである。なお、サンプリングしたガスは、FID検出器付きガスクロマトグラフで分析した。

#### 実施例1

完全混合型の反応容器を第一反応容器とし、3段分割型の反応容器を第二反応容器として図3に示す状態に接続し、トリクロロエチレン約500ppmを含む空気を第一反応容器の入口から5リットル/分の流量で供給した。殺菌ランプを点灯し、第一反応容器入口及び第二反応容器出口のガス中のトリクロロエチレン濃度を測定した。反応が定常状態になったとき、トリクロロエチレン濃度は、第一反応容器入口において503ppmであり、第二反応容器出口において3ppmであった。トリクロロエチレンの分解率は、99.4%である。

#### 実施例2

完全混合型の反応容器を第一反応容器とし、6段分割型の反応容器を第二反応容器とした以外は、実施例1と同じ操作を繰り返した。反応が定常状態になったとき、トリクロロエチレン濃度は、第一反応容器入口において511ppmであり、第二反応容器出口において1ppmであった。トリクロロエチレンの分解率は、99.8%である。

#### 比較例1

第一反応容器及び第二反応容器をともに完全混合型の反応容器とした以外は、実施例1と同じ操作を繰り返した。反応が定常状態になったとき、トリクロロエチレン濃度は、第一反応容器入口において499ppmであり、第二反応容器出口において20ppmであった。トリクロロエチレンの分解率は、96.0%である。

## 比較例 2

6 段分割型の反応容器を第一反応容器とし、完全混合型の反応容器を第二反応容器とした以外は、実施例 1 と同じ操作を繰り返した。反応が定常状態になったとき、トリクロロエチレン濃度は、第一反応容器入口において 505 ppm であり、第二反応容器出口において 35 ppm であった。トリクロロエチレンの分解率は、93.1% である。

## 比較例 3

第一反応容器及び第二反応容器をともに 6 段分割型の反応容器とした以外は、実施例 1 と同じ操作を繰り返した。反応が定常状態になったとき、トリクロロエチレン濃度は、第一反応容器入口において 497 ppm であり、第二反応容器出口において 56 ppm であった。トリクロロエチレンの分解率は、88.7% である。実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 3 の結果を、まとめて第 1 表に示す。

【0010】

【表 1】

第 1 表

	第一反応容器	第二反応容器	トリクロロエチレン		
			入口濃度 (ppm)	出口濃度 (ppm)	分解率 (%)
実施例 1	完全混合型	3 段分割型	503	3	99.4
実施例 2	完全混合型	6 段分割型	511	1	99.8
比較例 1	完全混合型	完全混合型	499	20	96.0
比較例 2	6 段分割型	完全混合型	505	35	93.1
比較例 3	6 段分割型	6 段分割型	497	56	88.7

【0011】第一反応容器を完全混合型、第二反応容器を多段分割型とした本発明の光分解装置を用いた実施例 1 ～ 2 においては、トリクロロエチレンは 99% を超える高い分解率で分解されている。実施例 1 と実施例 2 を比較すると、第二反応容器の分割段数を多くして、押し出し流れにより近づけた実施例 2 の方がトリクロロエチレンの分解率が高くなっている。第一反応容器及び第二反応容器をともに完全混合型とした比較例 1、本発明装置と逆に第一反応容器を多段分割型、第二反応容器を完全混合型とした比較例 2、第一反応容器及び第二反応容器をともに多段分割型とした比較例 3 では、同じ容量の反応容器を用い、同じ電力量を消費しているにもかかわらず、トリクロロエチレンは実施例ほど低濃度までは分解されていない。

【0012】

【発明の効果】本発明装置によれば、少ない電力消費量で低濃度まで有機塩素化合物を分解することができ、有機塩素化合物によって汚染された土壌や地下水を経済的に浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、実施例に用いた完全混合型の紫外線反応容器の断面図である。

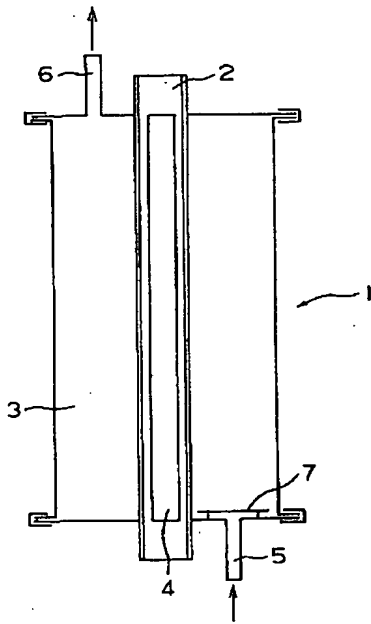
【図 2】図 2 は、実施例に用いた多段分割型の紫外線反応容器の断面図である。

【図 3】図 3 は、実施例に用いた光分解装置の工程系統図である。

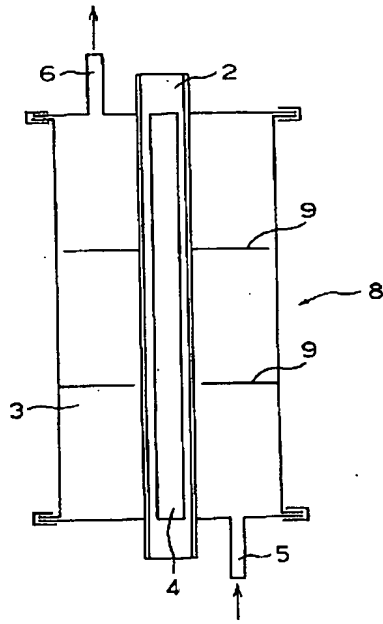
【符号の説明】

- 1 完全混合型の紫外線反応容器
- 2 石英管
- 3 内部照射型円筒状反応容器
- 4 殺菌ランプ
- 5 ガス入口
- 6 ガス出口
- 7 じゃま板
- 8 3 段分割型の紫外線反応容器
- 9 隔壁
- 10 サンプルポート

【図 1】



【図 2】



【図 3】

